

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-076447

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01L 35/00

(21)Application number : 2000-258290

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL  
& TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 29.08.2000

(72)Inventor : FUNAHASHI RYOJI  
MATSUBARA ICHIRO  
SODEOKA MASARU

(54) METHOD FOR EVALUATING PERFORMANCE OF THERMOELECTRIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of efficiently evaluating the performance of a thermoelectric material in a short time.

SOLUTION: The method for evaluating the performance of the thermoelectric material comprises steps of displaying a temperature distribution generated in the case of supplying a current to the thermoelectric material as an image by a thermography, and visually deciding a temperature difference of both ends of the material. The method also comprises steps of detecting the temperature distribution generated in the case of supplying the current to the thermoelectric material, obtaining a temperature difference  $\Delta T$  of both ends of the material, and calculating a thermoelectric performance index (Z) based on formula  $\Delta T = ZT_c/2$  (1), wherein  $\Delta T$  is the temperature difference of both ends of the material, Z is the thermoelectric performance index and  $T_c$  is a temperature (absolute temperature) of a low temperature part.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's  
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3475238

[Date of registration] 26.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-76447  
(P2002-76447A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 35/00

識別記号

F I  
H 0 1 L 35/00

データベース (参考)  
Z

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-258290 (P2000-258290)

(22) 出願日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(71) 出願人 301021533  
独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関 1-3-1  
(72) 発明者 舟橋 良次  
大阪府池田市緑丘 1丁目8番31号 工業技  
術院大阪工業技術研究所内  
(72) 発明者 松原 一郎  
大阪府池田市緑丘 1丁目8番31号 工業技  
術院大阪工業技術研究所内  
(72) 発明者 袖岡 賢  
大阪府池田市緑丘 1丁目8番31号 工業技  
術院大阪工業技術研究所内

(54) 【発明の名称】 熱電材料の性能評価方法

(57) 【要約】

【課題】 熱電材料の性能を効率よく短時間に評価できる方法を提供する。

【解決手段】 熱電材料に通電した際に生じる温度分布をサーモグラフィーによって画像として表示し、熱電材料両端の温度差を視覚的に判定することによる熱電材料の性能評価方法、及び熱電材料に通電した際に生じる温度分布を赤外線受光器を用いて検出して該熱電材料両端の温度差  $\Delta T$  を求め、下記式：

$$\Delta T = Z T_c / 2 \quad (1)$$

(式中、 $\Delta T$  は熱電材料両端の温度差、 $Z$  は熱電性能指数、 $T_c$  は低温部の温度 (絶対温度) である) に基づいて熱電性能指数 ( $Z$ ) を算出することを特徴とする熱電材料の性能評価方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】熱電材料に通電した際に生じる温度分布をサーモグラフィーによって画像として表示し、熱電材料両端の温度差を視覚的に判定することによる熱電材料の性能評価方法。

【請求項 2】熱電材料に通電した際に生じる温度分布を赤外線受光器を用いて検出して該熱電材料両端の温度差  $\Delta T$  を求め、下記式：

$$\Delta T = Z T_c / 2 \quad (1)$$

（式中、 $\Delta T$  は熱電材料両端の温度差、 $Z$  は熱電性能指数、 $T_c$  は低温部の温度（絶対温度）である）に基づいて熱電性能指数（ $Z$ ）を算出することを特徴とする熱電材料の性能評価方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電材料の性能評価方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】我が国では、一次供給エネルギーからの有効なエネルギーの得率はわずか 30% 程度であり、約 70% ものエネルギーを最終的には熱として大気中に廃棄している。また、工場やごみ焼却場などにおいて燃焼により生ずる熱も他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。このように、我々人類は非常に多くの熱エネルギーを無駄に廃棄しており、化石エネルギーの燃焼等の行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

【0003】エネルギーの得率を向上させるためには、大気中に廃棄されている熱エネルギーを利用できるようにすることが有効である。そのためには熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換は有効な手段である。この熱電変換とは、ゼーベック効果を利用したものであり、熱電変換材料の両端で温度差をつけることで電位差を生じさせて発電を行うエネルギー変換法である。この熱電発電では、熱電変換材料の一端を廃熱により生じた高温部に配置し、もう一端を大気中（室温）に配置して、それぞれの両端に導線を接続するだけで電気が得られ、一般の発電に必要なモーターやタービン等の可動装置は全く必要ない。このためコストも安く、さらに燃焼等によるガスの排出も無く、熱電変換材料が劣化するまで継続的に発電を行うことができる。

【0004】このように、熱電発電は今後心配されるエネルギー問題の解決の一端を担う技術として期待されているが、熱電発電を実現するためには、高い熱電変換効率を有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料が必要となる。現在、高い熱電変換効率を有する物質として知られているものは、金属間化合物であり、その中でも、廃熱の温度域である 600～1000 K 程度の温度域で高い変換効率を有する材料は、TeAgSb 系金属化合物である。しかしながら、Te や Sb は毒性を

有する希少元素であり、しかも酸化し易いために空気中では利用できず、TeAgSb 系金属化合物の実用材としての応用には限界がある。このため、毒性が少なく、存在量の多い元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率を有する材料の開発が期待されている。

【0005】熱電材料の性能は、一般に熱電性能指数（ $Z$ ）によって評価されている。ここで、 $Z$  は、材料のゼーベック係数（ $S$ ）、電気抵抗率（ $\rho$ ）及び熱伝導度（ $\kappa$ ）から、式： $Z = S^2 / \rho \kappa$  によって求められる物性値である。

【0006】従って、 $Z$  値を決めるためには、ゼーベック係数（ $S$ ）、電気抵抗率（ $\rho$ ）及び熱伝導度（ $\kappa$ ）という三種類の物性値を測定する必要があり、これらの測定には手間と時間が必要である。このため、一つの試料の熱電性能指数（ $Z$ ）を得るまでに数日から 1 週間程度の日数を要するのが現状である。このことは、熱電材料を開発する際に大きな問題であり、熱電材料の評価方法の高速化、高効率化ができれば、新規な熱電材料の開発が進み、熱電発電の実現の可能性も高くなるものと考えられる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、熱電材料の性能を効率よく短時間に評価できる方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した熱電変換材料の評価方法の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、試料に通電した際にペルチェ効果によって試料両端に生じる温度差が熱電性能指数と関連性を有することに着目し、通電時に試料両端で生じる温度差をサーモグラフィー等によって赤外線受光器を用いて検出する方法によれば、非常に簡単な方法によって短時間で材料の熱電変換性能を評価できることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記の熱電材料の性能評価方法を提供するものである。1. 熱電材料に通電した際に生じる温度分布をサーモグラフィーによって画像として表示し、熱電材料両端の温度差を視覚的に判定することによる熱電材料の性能評価方法。2. 熱電材料に通電した際に生じる温度分布を赤外線受光器を用いて検出して該熱電材料両端の温度差  $\Delta T$  を求め、下記式：

$$\Delta T = Z T_c / 2 \quad (1)$$

（式中、 $\Delta T$  は熱電材料両端の温度差、 $Z$  は熱電性能指数、 $T_c$  は低温部の温度（絶対温度）である）に基づいて熱電性能指数（ $Z$ ）を算出することを特徴とする熱電材料の性能評価方法。

## 【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明による熱電材料の性能評価方法の基本原則を説明する。

【0011】熱電材料が示す物理現象として、試料両端に温度差をつけた場合に電位差が生じるゼーベック効果と、試料に通電した場合に試料両端で温度差が生じるペルチェ効果の二つがある。高い性能指数を得るためには、大きなゼーベック係数が必要であるが、ゼーベック係数を迅速に評価することは困難である。しかも、ゼーベック係数から一義的に熱電性能指数 $Z$ を求めることはできない。

【0012】一方、ペルチェ効果により試料両端に生じた温度差 $\Delta T$ と熱電性能指数 $Z$ との関係は、理想的な条件下では、以下の式(1)で表される。

【0013】

$$\Delta T = Z T_c / 2 \quad (1)$$

ここで、 $T_c$ は、低温部の温度(絶対温度)である。従って、通電した際の試料両端の温度差 $\Delta T$ を測定することによって、熱電材料の熱電性能指数( $Z$ )を簡単に求めることができる。

【0014】本発明方法によって熱電材料の性能を定性的に評価する場合には、試料に直流電流を通電した際の試料の温度分布を、サーモグラフィーによって画像として表示し、試料両端に生じた温度差の大小を直接視覚的に判定する。上記式(1)から、試料両端の温度差が大きいほど熱電性能指数が大きくなることが判るので、試料両端に生じた温度差の大小を視覚的に判定することによって、試料の熱電変換性能を迅速に定性的に評価することができる。

【0015】サーモグラフィーは、物体から放射される赤外線を受光器を用いて測定し、物体の温度分布を画像化する方法である。

【0016】サーモグラフィーによれば、測定対象物の温度分布を非接触で測定できるので、温度測定のためのセンサーの取り付けが不要であり、試料両端に生じた温度差を迅速に測定できる。特に、通電のための電極を接続する方法として、金属部材を用いて試料両端を挟み込む方法、例えば、クリップを用いて試料両端を挟み込む方法を採用する場合には、電極接続に要する時間を短縮でき、極めて短時間で熱電性能を評価できる。

【0017】また、熱電材料の熱電性能指数( $Z$ )を定量的に求める場合には、熱電材料に通電した際に生じる温度分布を受光器を用いて検出し、該熱電材料両端の温度差 $\Delta T$ を求め、この結果に基づいて、上記式

(1)から $Z$ 値を算出することができる。このような方法によれば、これまで非常に長時間を要して求めていた熱電材料の熱電性能指数( $Z$ )を、非常に簡単に短時間で求めることができる。この場合に、赤外線受光器を用いて熱電材料の温度分布を検出して該熱電材料両端の温度差 $\Delta T$ を求める方法としては、通常は、上記したサーモグラフィーを利用すればよいが、これに限定されるものではない。

【0018】本発明の方法によれば、複数の試料につい

て熱電性能指数( $Z$ )を評価する場合にも、各試料を直列に接続して直流電流を通電し、サーモグラフィー等の方法によって全試料の温度分布を同時に検出することによって、複数の試料の熱電性能指数( $Z$ )を同時に求めることができるので、試料数が増加しても測定に要する時間は殆ど増加することがない。

【0019】

【発明の効果】本発明方法によれば、これまで測定に数日から1週間程度の日数を要した熱電性能指数( $Z$ )

を、数分程度という極めて短時間で求めることができ、新規な熱電材料を開発する際に、熱電材料の熱電変換性能を効率よく迅速に評価することが可能となる。

【0020】本発明によれば、新規熱電材料の開発が非常に高効率化され、その結果、熱エネルギーを有効に利用する熱電発電の実現の可能性が高まるものと期待される。

【0021】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

$\text{Ca}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ で表される複合酸化物(p型熱電材料)からなる焼結体(35×8×5mm)と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ で表される複合酸化物(n型熱電材料)からなる焼結体(40×7×3mm)を、接続用ワニ口クリップを付けた通電用コードを用いて、試料の両端部をワニ口クリップで挟むことによって直列に接続し、0.23Aの直流電流を通電して、サーモグラフィー装置を用いて、各試料の温度分布を画像として表示させた。測定は、室温(300K)で行った。

【0022】試料の温度分布を表示する画像を観察することにより、 $\text{Ca}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ で表される複合酸化物の両端部に生じる温度差が、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ で表される複合酸化物の両端部に生じる温度差と比べて大きいことが認められた。この結果から、 $\text{Ca}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ で表される複合酸化物が、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ で表される複合酸化物より優れた熱電変換性能を有すると評価できた。尚、通電方向を反転することで、試料における高温部と低温部の位置が反転したことから、通電による発熱はペルチェ効果によるものであることが確認できた。

【0023】また、上記方法で求めた温度分布から、試料両端の温度差を求め、式： $\Delta T = Z T_c / 2$ に基づいて、熱電性能指数( $Z$ )を測定した。結果を下記表1に示す。表1には、従来法として、ゼーベック係数

( $S$ )、電気抵抗率( $\rho$ )及び熱伝導度( $\kappa$ )の各物性値の測定結果に基づいて算出した熱電性能指数( $Z$ )も示す。尚、従来法による熱電性能指数( $Z$ )の測定では、1試料当たり数日から1週間を要したのに対して、本発明方法では、試料両端部への電極端子の接続から熱電性能指数 $Z$ 値の算出までに要した時間は、約3分であり、極めて短時間であった。

表 1

試料	熱電性能指数 (Z)	
	本発明法	従来法
$\text{Ca}_{2.5} \text{Bi}_{0.5} \text{Co}_4 \text{O}_9$	$1.1 \times 10^{-4}$	$1.07 \times 10^{-4}$
$\text{La}_4 \text{Ni}_3 \text{O}_{10}$	$4 \times 10^{-6}$	$4.3 \times 10^{-6}$

以上の結果から、本発明の方法によれば、短時間で精度良く熱電性能指数を測定できることが判る。